

(10) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-23951

(P2001-23951A)

(43) 公開日 平成13年1月28日 (2001.1.28)

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
H01L 21/306		H01L 21/306	B 5F041
C09K 19/04		C09K 19/04	5F048
H01L 21/308		H01L 21/308	C
33/00		33/00	B

審査請求 有 請求項の数 5 OL (全 7 頁)

(31) 出願番号 特願平11-198228

(71) 出願人 000094237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(22) 出願日 平成11年7月12日 (1999.7.12)

(72) 発明者 丹羽 龍雄

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100108578

弁護士 高橋 紹男 (外3名)

Pターム (参考) 5F041 C09K C09K C274

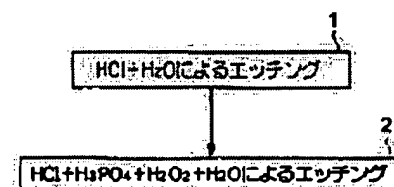
5F043 A413 B808

(54) [発明の名称] 半導体装置の製造方法

(57) [要約]

【課題】 p-GaAs層を確実に露出させることができる半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 GaAs層と、前記GaAs層の上に形成されたInGaP層を含む半導体装置の製造方法であり、InGaP層を第1エッチング液でエッチングする第1工程1と、InGaAsPをエッチング可能な第2エッチング液でエッチングする第2工程2とを有する半導体装置の製造方法とする。



JP,2001-023951A

© STANDARD C ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

Copyright (C); 2000 Japan Patent Office



sP層をエッチングすることができ、p<sup>+</sup>GaAs層を  
 確実に露出させることができる。したがって、ベース抵  
 抗を低くすることができる。

【0008】上記の半導体装置の製造方法においては、  
 第2エッチング液が、酸化剤を含むHClであることが望  
 ましい。また、酸化剤が、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であることが望  
 ましい。このような半導体装置の製造方法とすること  
 で、第2工程においてInGaAsとInGaPとが混  
 合したn<sup>+</sup>InGaAsP層をエッチングできるように  
 なる。すなわち、第2エッチング液として、InGaP  
 をエッチングすることができるHClに、酸化剤である  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えたものを使用することで、InGaPと同  
 様にInGaAsもエッチングすることができる。この  
 とき、InGaAsのエッチングは、酸化剤により酸化  
 させて酸化物とし、その酸化物をHClで除去すること  
 により行われる。

【0009】また、上記の半導体装置の製造方法におい  
 ては、第2エッチング液が、InGaAsとInGaA  
 sPに対して同じエッチングレートを得ることが望ま  
 しい。n<sup>+</sup>InGaAsP層をエッチングする際、第2  
 エッチング液のHClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合比を調節して、I  
 nGaAsとInGaPに対するエッチングレートを同  
 じにすることにより、n<sup>+</sup>InGaAsP層におけるA  
 sとPの分布に依存しない、エッチングレートを得るこ  
 とが可能となる。このような第2エッチング液を用いる  
 ことで、n<sup>+</sup>InGaAsP層におけるAsとPの分布  
 が局所的に大きく変動して、InGaAs成分ある  
 いはInGaP成分が集中する部分があったとしても、  
 エッチングムラが生じることはなく、高均一にn<sup>+</sup>In  
 GaAsP層をエッチングすることができる。

【0010】また、上記の半導体装置の製造方法におい  
 ては、第1エッチング液が、塩酸または塩酸水溶液であ  
 ることが望ましい。このような半導体装置の製造方法と  
 することで、第1工程後に、第1工程前の表面と同等の  
 平坦な表面を得ることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態につい  
 て図面を参照して詳細に説明する。本発明の半導体の製  
 造方法は、InGaP層を第1エッチング液でエッチン  
 グする第1工程と、InGaAsPをエッチング可能な  
 第2エッチング液でエッチングする第2工程とを有する  
 方法である。第1工程では、図1におけるn<sup>+</sup>InG  
 aP層6を選択的にエッチングし、引続く第2工程によ  
 り、AsとPの切り換え時に生じたn<sup>+</sup>InGaAsP  
 層7をエッチングする。

【0012】【第1の実施形態】図1は、本発明の第1  
 の実施形態の半導体装置の製造方法を説明するためのフ  
 ローチャートである。図1において、符号1は、HCl  
 とH<sub>2</sub>Oとの混合液である第1エッチング液でエッチン  
 グを行う第1工程を示し、符号2は、HCl、H<sub>2</sub>P

O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの混合液である第2エッチング液で  
 エッチングを行う第2工程を示している。

【0013】図2に示す半導体装置を製造するには、ま  
 ず、S. I. GaAs基板10上に、n<sup>+</sup>GaAs層  
 9、p<sup>+</sup>GaAs層8、n<sup>+</sup>InGaP層6、n<sup>+</sup>InG  
 aAsエミッタキャップ層5を形成する。このとき、薄  
 膜製造時の条件を最適化しても、図1に示すn<sup>+</sup>In  
 GaAsP層7は、必ず発生し、条件により20Åから  
 200Åの幅をもつ。エミッタ抵抗を低減するために  
 は、エミッタであるn<sup>+</sup>InGaP層6とベースである  
 p<sup>+</sup>GaAs層8のコンダクションバンドが得られかにつ  
 ながることが望ましい。そのためには、n<sup>+</sup>InGaA  
 sP層7が形成されることによりバンド不連続を解消し  
 たほうが好適である。したがって、バンド不連続をなく  
 す観点からは、100Å以上のn<sup>+</sup>InGaAsP層7  
 が形成されていることが望ましい。続いて、n<sup>+</sup>InG  
 aAsエミッタキャップ層5を、塩酸ガスを用いたEC  
 R装置などを用いてエッチングし、その後、上記の第1  
 工程、第2工程を順次行うことによって製造される。

【0014】第1工程では、n<sup>+</sup>InGaP層6を選択  
 的にエッチングするために、HClとH<sub>2</sub>Oからなる第  
 1エッチング液が用いられる。この第1エッチング液を  
 用いたエッチングは、n<sup>+</sup>InGaAsP層7で停止す  
 る。この第1工程は、選択性があるため、高均一にn<sup>+</sup>  
 InGaAsP層7を露出させることができる。

【0015】n<sup>+</sup>InGaAsP層7は、InGaAs  
 とInGaPが混合しているものであるため、第2工程  
 で用いる第2エッチング液は、InGaAsとInGa  
 Pの両方を腐蝕することが可能なものでなければなら  
 ない。HCl、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの混合液である第2  
 エッチング液を用いたエッチングでは、InGaAsP  
 層中のInGaP成分は、HClにより、InGaAs  
 成分は、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とによりエッチングされ、p  
<sup>+</sup>GaAs層8の表面を出すことができる。

【0016】第2工程の後に、p<sup>+</sup>GaAs層8の表面  
 を均一性よく出すためには、InGaAsとInGaP  
 とのエッチングレートが近いことが望ましい。例えば、  
 第2工程での第2エッチング液のエッチングレートが、  
 InGaPと比較してInGaAsの方がかなり早い場  
 合、n<sup>+</sup>InGaAsP層7において部分的に形成され  
 たInGaAsだけが選択的に削られ、InGaPの部  
 分が選択的に残り、n<sup>+</sup>InGaAsP層7が均一に削  
 れなくなる。n<sup>+</sup>InGaAsP層7におけるAsとP  
 の組成比は、AsとPの切り換え方等の成長条件に依存  
 するが、InGaAsとInGaPのエッチングレート  
 が同じになるようにしておけば、n<sup>+</sup>InGaAsP層  
 7のエッチングレートは、AsとPの組成比に依存しな  
 い。

【0017】図6は、第2エッチング液中のHClのH  
 ,O<sub>2</sub>に対する濃度比と、InGaPおよびInGaAs

5  
に対するエッチングレートとの関係を示したグラフである。図6より、InGaPとInGaAsに対するエッチングレートがほぼ同じになるのは、HClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の比が30:1~50:1の範囲であることが分かる。したがって、HCl:H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=30:4:1:90~50:4:1:90の間であれば好適である。

[0018]ここで、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との割合は、GaAsのエッチング用に用いられる硝酸系のエッチング液と同じ混合比であるH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>Oが4:1:90となるように設定してある。したがって、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の比を変えた場合は、HClとH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の最適比も変化する。

[0019]HCl:H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=40:4:1:90の割合で混合した第2エッチング液は、InGaAsPに対して4~6Å/secのエッチングレートになる。この第2エッチング液のエッチングレートは、AsとPの分布に依らず一定であるという利点がある。このことにより、AsとPの切り替えにより生じるn<sup>+</sup>InGaAsP層7のように、AsとPの分布が途中で一定になっていない場合でも、単純にn<sup>+</sup>InGaAsP層7の厚さからエッチング時間を決めることができ、p<sup>+</sup>GaAs層8のオーバーエッチング量を正確に制御することが可能となる。

[0020]n<sup>+</sup>InGaAsP層7の厚さは、薄膜層の成長条件にも依存するが、20~200Å程度の範囲にあるので、25~50秒エッチングを行えばよい。ベースであるp<sup>+</sup>GaAs層8までエッチングされたかどうかを調べるには、白金の針を2本半導体表面に接触させ2端子の電圧電流特性を調べることで判定することができ、一度、第2工程で必要なエッチング時間を調べておけば、薄膜の成長条件を変えない限り、容易にp<sup>+</sup>GaAs層8の表面出しを行なうことができる。

[0021]なお、第2工程では、InGaAsP/GaAsの選択ウェットエッチングを行なうことはできないが実用上問題は無い。それは、n<sup>+</sup>InGaAsP層7の厚みは、p<sup>+</sup>GaAs層8の厚さである800Åと比較してかなり薄いので、n<sup>+</sup>InGaAsP層7の実際の厚さが100Åのところを200Åのつもりでエッチングしてもオーバーエッチング量はたかだか100Åでp<sup>+</sup>GaAs層8の厚さと比較すると充分に小さいためである。

[0022]このような半導体装置の製造方法は、InGaAsP層をエッチング可能な第2エッチング液でエッチングする第2工程を有する方法であるので、薄膜成長の際のAsとPの切り替えにより生じるn<sup>+</sup>InGaAsP層7をエッチングすることができ、p<sup>+</sup>GaAs層を露出させることができる。したがって、ベース抵抗を低くすることができる。

6  
[0023]また、第2エッチング液のHClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合比を調整して、InGaAsとInGaPに対するエッチングレートを同じにすることにより、n<sup>+</sup>InGaAsP層7におけるAsとPの分布に依存しない、エッチングレートを得ることが可能となる。このような第2エッチング液を用いることで、n<sup>+</sup>InGaAsP層7におけるAsとPの分布が局所的に大きく変動して、InGaAs成分あるいはInGaP成分が集中する部分があったとしても、エッチングムラが生じることとはなく、高均一にn<sup>+</sup>InGaAsP層7をエッチングすることができる。

[0024]〔第2の実施形態〕図3は、本発明の第2の実施形態の半導体装置の製造方法を示したフローチャートである。本発明の第2の実施形態が第1の実施形態と異なるところは、第1工程3において、HClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とからなる第1エッチング液の代わりに、HClからなる第1エッチング液を用いるところである。

〔第3の実施形態〕図4は、本発明の第3の実施形態の半導体装置の製造方法を示したフローチャートである。本発明の第3の実施形態が第1の実施形態と異なるところは、第1工程4において、HClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とからなる第1エッチング液の代わりに、HClとH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とからなる第1エッチング液を用いるところである。

[0025]〔第4の実施形態〕図5は、本発明の第4の実施形態の半導体装置の製造方法を示したフローチャートである。本発明の第4の実施形態が第1の実施形態と異なるところは、第2工程11において、HCl、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oからなる第2エッチング液の代わりに、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oからなる第2エッチング液を用いるところである。

[0026]〔第5の実施形態〕本発明の第5の実施形態が第2の実施形態と異なるところは、第2工程において、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oからなる第2エッチング液を用いるところである。

〔第6の実施形態〕本発明の第6の実施形態が第3の実施形態と異なるところは、第2工程において、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oからなる第2エッチング液を用いるところである。

[0027]次に、実施例を示して本発明を詳しく説明する。

〔実施例1〕図11に示すHBTの薄膜構造において、n<sup>+</sup>InGaAsキャップ層5を、塩素ガスを用いたECR装置によりエッチングし、n<sup>+</sup>InGaP層8を露出させた。ついで、HClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とを3:2で混合した溶液を第1エッチング液として用いてエッチングを行った(第1工程)。この第1エッチング液のInGaPに対するエッチングレートは、20Å/secであり、GaAsは、ほとんどエッチングされない。その後、HCl、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oを40:4:1:90で混合した溶液を第2エッチング液として用いてエッチ

ングを行った(第2工程)。

【0028】(従来例1)実施例1と同様に $n^+ \text{InGaP}$ 層6を剥出させたのち、 $\text{HCl}$ と $\text{H}_2\text{O}$ とを3:2で混合した溶液をエッチング液として用いてエッチングを行った。

(従来例2)実施例1と同様に $n^+ \text{InGaP}$ 層6を剥出させたのち、 $\text{HCl}$ と $\text{H}_2\text{PO}_4$ とを1:15で混合した溶液をエッチング液として用いてエッチングを行った。

【0029】実施例1、従来例1および従来例2の半導体装置の製造方法について、以下の試験を行ない評価した。

【0030】 $n^+ \text{InGaAsP}$ 層の表面の伏線 実施例1において、第1工程終了後、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて $n^+ \text{InGaAsP}$ 層7の表面の状態を調べた。その結果、RMSラフネスは、10Åであ

り、第1工程を行なう際の $n^+ \text{InGaP}$ 層6の値である12Åと比較してほとんど変化はなく、表面は平坦であった。

【0031】[電圧電流特性] 実施例1において、第1工程終了後、 $n^+ \text{InGaP}$ 層6の表面に対し、白金の針を2本接触させ、2つの針の間に電圧をかけたときの2端子特性を評価した。また、同様にして、実施例1、従来例1および従来例2によって得られた半導体装置の表面それぞれに対し、評価した。図7に、 $n^+ \text{InGaP}$ 層6の表面の結果を、図8に、実施例1の結果を、図9に、従来例1の結果を、図10に、従来例2の結果を示す。また、表1に、図7～図10において、電流が10μA流れるときの電圧(耐圧)を示す。

【0032】

【表1】

	エッチング液	耐圧(10μA)
$n^+ \text{InGaP}$ 層表面	—	7.6~8.0V
従来例1	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	3.0V
従来例2	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{PO}_4$	1.4V
実施例1	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (第1工程)	0.1V
	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (第2工程)	

【0033】図7～図10において、横軸は電圧を、縦軸は電流を示している。電流の立ち上がりは、半導体と金属を接触させたことにより生じるショットキーバリアの影響により生じている。半導体表面が高キャリア濃度であるほど、ショットキーバリアの厚さが薄くなり、トンネル電流が増加するため、電流は流れやすくなる。そして、表面に $p^+ \text{GaAs}$ 層8が剥出している場合は、立ち上り電圧は0Vになり、電圧電流特性は直線的になる。

【0034】図7に示すように、 $n^+ \text{InGaP}$ 層6は、キャリア濃度が低いためにショットキーバリアの影響が大きく見えており、その電流の立ち上り電圧は、6V以上とかなり高かった。

【0035】図8により、実施例1の電流の立ち上り電圧は、ほぼ0Vであり、電圧電流特性は直線になっており、ベースである $p^+ \text{GaAs}$ 層8が完全に剥出していることがわかる。

【0036】一方、図9より、従来例1では、エッチングが $n^+ \text{InGaAsP}$ 層7の表面で停止しているため、電流の立ち上り電圧が2V程度残っている。また、図10より、従来例2では、電流の立ち上り電圧は、1V程度まで下がっており、 $\text{HCl}$ に $\text{H}_2\text{PO}_4$ を加えることで $n^+ \text{InGaAsP}$ 層7の一部がエッチングされていることがわかる。しかし、従来例2では、エッチング

時間を増やしても立ち上り電圧は変わらないことから、 $n^+ \text{InGaAsP}$ 層7の表面の一部が、溶液中に含まれている残渣の吸附膜により強く阻害され、エッチングされなかったと考えられる。

【0037】また、図7～図10より、 $\text{HCl}$ で $n^+ \text{InGaP}$ 層6をエッチングすることにより、電流がよく流れるようになっているのが分かる。また、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{PO}_4$ で処理することにより、2端子特性での立ち上がり電圧が小さくなっており、処理表面は、よりベース層である $p^+ \text{GaAs}$ 層8に近づいていることを示している。このことにより、 $\text{HCl}$ に $\text{H}_2\text{PO}_4$ を加えることで、 $n^+ \text{InGaAsP}$ 層7の表面を少しだけエッチングできることが分かる。

【0038】表1より、 $n^+ \text{InGaP}$ 層6の表面の耐圧は、7.6~8.0Vであった。従来例1および従来例2では、 $n^+ \text{InGaP}$ 層6がエッチングされるため、耐圧は減少するが、従来例1では、3Vとなり、従来例2では、1.4Vとなり、ベースである $p^+ \text{GaAs}$ 層8までエッチングされていないことがわかる。一方、実施例1では、0.1Vと小さく、 $p^+ \text{GaAs}$ 層8がほぼ完全に除去されていることがわかる。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の半導体装置の製造方法は、 $\text{InGaAsP}$ をエッチング可能な第

(6)

特開2001-23951

9

10

2エッチング液でエッチングする第2工程を有する方法であるので、薄膜成長の際のAsとPの切り替えにより生じるn<sup>+</sup>InGaAsP層をエッチングすることができ、p<sup>+</sup>GaAs層を確実に露出させることができる。したがって、ベース抵抗を低くすることができる。

【0040】また、第2エッチング液のHClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合比を調整して、InGaAsとInGaPに対するエッチングレートを同じにすることにより、n<sup>+</sup>InGaAsP層におけるAsとPの分布に依存しない、エッチングレートを得ることが可能となる。このような第2エッチング液を用いることで、n<sup>+</sup>InGaAsP層におけるAsとPの分布が局所的に大きく変動して、InGaAs成分あるいはInGaP成分が集中する部分があったとしても、エッチングムラが生じることはなく、高均一にn<sup>+</sup>InGaAsP層をエッチングすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施形態の半導体装置の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図2】 半導体装置の一例の層構造を示した図である。

【図3】 本発明の第2の実施形態の半導体装置の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図4】 本発明の第3の実施形態の半導体装置の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図5】 本発明の第4の実施形態の半導体装置の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図6】 第2エッチング液中のHClのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に対する\*

\*る濃度比と、InGaPおよびInGaAsに対するエッチングレートとの関係を示したグラフである。

【図7】 図11に示すn<sup>+</sup>InGaAsキャップ層を取り除いて、n<sup>+</sup>InGaP層を露出させた半導体装置の電圧電流特性を示したグラフである。

【図8】 本発明の半導体装置の製造方法で製造した半導体装置のp<sup>+</sup>GaAs層露出後の電圧電流特性を示したグラフである。

【図9】 従来の半導体装置の製造方法で製造した半導体装置の電圧電流特性を示したグラフであり、HClでエッチング後の表面の電圧電流特性を示したグラフである。

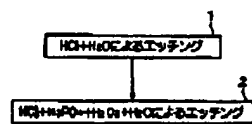
【図10】 従来の半導体装置の製造方法で製造した半導体装置の電圧電流特性を示したグラフであり、HCl+H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>でエッチング後の表面の電圧電流特性を示したグラフである。

【図11】 図2に示す半導体装置の問題点を説明するための層構造図である。

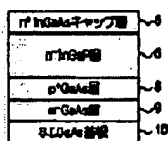
【符号の説明】

1. 3. 4 第1工程
2. 11 第2工程
- 5 n<sup>+</sup>InGaAsエミッタキャップ層
- 6 n<sup>+</sup>InGaP層
- 7 n<sup>+</sup>InGaAsP層
- 8 p<sup>+</sup>GaAs層
- 9 n<sup>+</sup>GaAs層
- 10 S. I. GaAs基板

【図1】



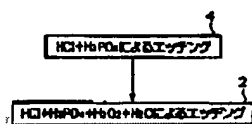
【図2】



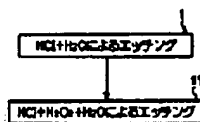
【図3】



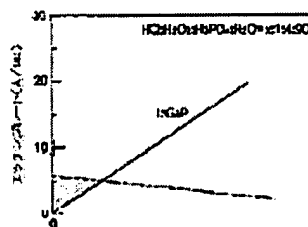
【図4】



【図5】



【図6】



JP,2001-023951,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

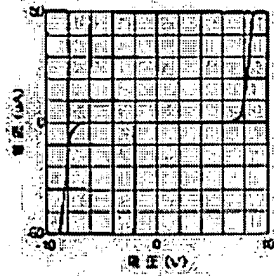
DETAIL

Copyright (C); 2000 Japan Patent Office

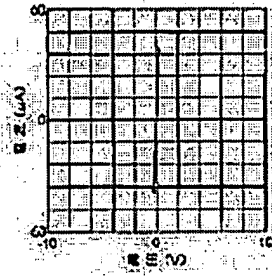
(7)

特許2001-23951

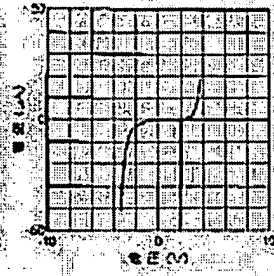
(97)



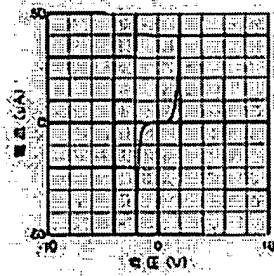
(98)



(99)



(100)



(101)

項目	値
平均値	0.0
標準偏差	0.0
最大値	0.0
最小値	0.0

JP 2001-023951 A

6 STANDARD C ZOOM UP ROTATION No Rotation ☒ REVERSAL RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

Copyright (C) 2000 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a semiconductor that a GaAs layer can be made to express completely especially, about the manufacture method of the semiconductor device containing a GaAs layer and the InGaP layer formed on the aforementioned GaAs layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 2 is drawing having shown the layer structure of an example of a semiconductor device. The n-GaAs layer 9, the p-GaAs layer 8, the n-InGaP layer 6, and the n-InGaAs emitter cap layer 5 are formed one by one on the S.I. GaAs substrate 10, and this semiconductor device is a kind of a heterojunction type bipolar transistor (it is hereafter written as "HBT"). By the manufacture method of HBT containing an InGaP layer, conventionally For example, the page 191 of a proceeding of an International electron device meeting, The 36th volume of the Japan journal OBU applied physics As shown in 1799 pages of No.3B The solution which mixed water with the hydrochloric acid or the hydrochloric acid at a rate of 3:2 when performing selection wet etching of InGaP/GaAs (it is hereafter written as "HCl+H<sub>2</sub>O".) The solution which mixed HCl and phosphoric acid at a rate of 1:15 (it is hereafter written as "HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>".) It is used.

[0003] The thin film made in InGaP \*\*\*\*\*s with a HCl solution, and with a HCl solution, since it hardly \*\*\*\*\*s, the thin film of InGaAs or GaAs can \*\*\*\*\* alternatively only the InGaP film stacked on the GaAs film.

[0004] In HBT which used InGaP for the emitter layer, as shown in drawing 2, the structure where the n-InGaP layer 6 used as an emitter was stacked on the p-GaAs layer 8 used as the base is taken. In order to form the low base electrode of base resistance, in this HBT, it is necessary to delete the n-InGaAs emitter cap layer 5 and the n-InGaP layer 6 in part, to make the p-GaAs layer 8 which is the base express certainly, and to form an electrode on it.

[0005] In order to make this p-GaAs layer 8 express, after removing the n-InGaAs emitter cap layer 5 by selection dry etching or the wet etching by the etching reagent of a phosphoric acid system, it is carried out by removing the n-InGaP layer 6 by the selection wet etching using HCl, HCl+H<sub>2</sub>O, and HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The n-InGaP layer 6 has the feature that removal can remove eye a possible hatchet and the p-GaAs layer 8 by selection wet etching, without hardly \*\*\*\*\*ing.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the structure of HBT shown in drawing 2, since the p-GaAs layer 8 cannot be made to express completely even if it carries out selective etching of the n-InGaP layer 6 by HCl, HCl+H<sub>2</sub>O, and HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, in order to make the p-GaAs layer 8 express, base resistance will become high. The reason is because the n-InGaAsP layer 7 is formed between the p-GaAs layer 8 and the n-InGaP layer 6, as the change of As and P in the case of thin film growth shows in fact eye a difficult hatchet at drawing 11. This n-InGaAsP layer 7 is hardly unremovable in HCl, HCl+H<sub>2</sub>O, and

HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. InGaAs is partially contained in the n-InGaAsP layer 7, and this is because this InGaAs cannot etch in these etching reagents. It will become impossible for this reason, to make the p+GaAs layer 8 express completely. this invention is made in view of the aforementioned technical problem, solves the above-mentioned problem, and aims at offering the manufacture method of a semiconductor device that a p+GaAs layer can be made to express certainly.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The manufacture method of the semiconductor device of this invention is the manufacture method of the semiconductor device containing a GaAs layer and the InGaP layer formed on the aforementioned GaAs layer, and is characterized by having the 1st process which \*\*\*\*\*s an InGaP layer by the 1st etching reagent, and the 2nd process which \*\*\*\*\*s by the 2nd etching reagent which can etch InGaAsP. Since such a manufacture method of a semiconductor device is a method of having the 2nd process which \*\*\*\*\*s by the 2nd etching reagent which can etch InGaAsP, it can \*\*\*\*\* the n-InGaAsP layer produced by the change of As and P in the case of thin film growth, and can make a p+GaAs layer express certainly. Therefore, base resistance can be made low.

[0008] In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, it is desirable for the 2nd etching reagent to be HCl containing an oxidizer. Moreover, it is desirable for the aforementioned oxidizer to be H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The n-InGaAsP layer which InGaAs and InGaP mixed in the 2nd process by considering as the manufacture method of such a semiconductor device can be etched now. That is, InGaAs can also \*\*\*\*\* to HCl which can \*\*\*\*\* InGaP simultaneously with InGaP as the 2nd etching reagent by using what added H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> which are an oxidizer. At this time, etching of InGaAs is oxidized by the oxidizer, considers as an oxide, and is performed by removing the oxide by HCl.

[0009] Moreover, in the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, it is desirable for the 2nd etching reagent to have the same etching rate to InGaAs and InGaAsP. In case a n-InGaAsP layer is \*\*\*\*\*ed, it becomes possible by adjusting HCl of the 2nd etching reagent, and the mixing ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and making the etching rate to InGaAs and InGaP the same to obtain the etching rate independent of the distribution of As and P in a n-InGaAsP layer. by using such 2nd etching reagent, the distribution of As and P in a n-InGaAsP layer is changed sharply locally, though there is a portion which an InGaAs component or an InGaP component concentrates, etching nonuniformity cannot arise, and it can be uniformly [ high ] alike, and a n-InGaAsP layer can be \*\*\*\*\*ed

[0010] Moreover, in the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, it is desirable for the 1st etching reagent to be a hydrochloric acid or hydrochloric-acid solution. By considering as the manufacture method of such a semiconductor device, a flat front face equivalent to the front face in front of the 1st process can be obtained after the 1st process.

[0011]

[Embodiments of the Invention] Next, the gestalt of operation of this invention is explained in detail with reference to a drawing. The manufacture method of the semiconductor of this invention is a method of having the 1st process which \*\*\*\*\*s an InGaP layer by the 1st etching reagent, and the 2nd process which \*\*\*\*\*s by the 2nd etching reagent which can etch InGaAsP. At the 1st process, the n-InGaAsP layer 7 which produced the n-InGaP layer 6 in drawing 1 according to the 2nd process which \*\*\*\*\*s alternatively and continues at the time of a switch of As and P is \*\*\*\*\*ed.

[0012] [Operation gestalt of \*\* 1st] drawing 1 is a flow chart for explaining the manufacture method of the semiconductor device of the 1st operation gestalt of this invention. In drawing 1, a sign 1 shows the 1st process which etches by the 1st etching reagent which is mixed liquor of HCl and H<sub>2</sub>O, and the sign 2 shows the 2nd process which etches by the 2nd etching

reagent which is mixed liquor of HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O.

[0013] In order to manufacture the semiconductor device shown in drawing 2, the n-GaAs layer 9, the p-GaAs layer 8, the n-InGaP layer 6, and the n-InGaAs emitter cap layer 5 are first formed on the S.I.GaAs substrate 10. Even if it optimizes the conditions at the time of thin film fabrication at this time, it surely generates and the n-InGaAsP layer 7 shown in drawing 11 has width of face of 20 to 200Å according to conditions. In order to reduce an emitter resistance, it is desirable to connect smoothly the conduction band of the n-InGaP layer 6 which is an emitter, and the p-GaAs layer 8 which is the base. For that purpose, it is more suitable to cancel band discontinuity by forming the n-InGaAsP layer 7. Therefore, it is desirable to form the n-InGaAsP layer 7 100Å or more from a viewpoint which loses band discontinuity. Then, the n-InGaAs emitter cap layer 5 is \*\*\*\*\*ed using the efficient consumer response equipment using chlorine gas etc., and it is manufactured after that by performing the 1st above-mentioned process and the 2nd process one by one.

[0014] At the 1st process, in order to \*\*\*\*\* the n-InGaP layer 6 alternatively, the 1st etching reagent which consists of HCl+H<sub>2</sub>O is used. Etching using this 1st etching reagent stops in the n-InGaAsP layer 7. since this 1st process has selectivity, it can be boiled uniformly [ high ] and can make the n-InGaAsP layer 7 express

[0015] Since the n-InGaAsP layer 7 is what InGaAs and InGaP are mixing, the 2nd etching reagent used at the 2nd process can delete both InGaAs and InGaP. Are \*\* [ HCl ] the InGaP component in an InGaAsP layer, H<sub>3</sub>4 and POH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \*\*\*\*\* [ an InGaAs component ], and the front face of the p-GaAs layer 8 can be taken out with etching using the 2nd etching reagent which is mixed liquor of HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O.

[0016] In order to take out the front face of the p-GaAs layer 8 with sufficient homogeneity after the 2nd process, it is desirable for the etching rate of InGaAs and InGaP to be near. Only InGaAs in which the etching rate of the 2nd etching reagent in the 2nd process was partially formed in the n-InGaAsP layer 7 when the InGaAs was quite earlier as compared with InGaP is deleted alternatively, and the portion of InGaP remains alternatively and it becomes impossible for example, to delete the n-InGaAsP layer 7 uniformly. Although the percentage of As and P in the n-InGaAsP layer 7 is dependent on growth conditions, such as how to switch As and P, if it is made for the etching rate of InGaAs and InGaP to become the same, the etching rate of the n-InGaAsP layer 7 will not be dependent on the percentage of As and P.

[0017] Drawing 6 is the graph which showed the relation with the etching rate to the ratio of concentration to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and InGaP of HCl, and InGaAs in the 2nd etching reagent. As for the etching rate to InGaP and InGaAs becoming almost the same from drawing 6, it turns out that the ranges of HCl and the ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are 30:1-50:1. Therefore, it is suitable if it is between HCl:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=30:4:1:90-50:4:1:90.

[0018] Here, the rate of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O is set up so that H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O which is the same mixing ratio as the etching reagent of the phosphoric acid system used for etching of GaAs may be set to 4:1:90. Therefore, when the ratio of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is changed, the optimum ratio of HCl and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> also changes.

[0019] The 2nd etching reagent mixed at a rate of HCl:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=40:4:1:90 becomes the etching rate of 4-6Å/sec to InGaAsP. The etching rate of this 2nd etching reagent does not depend on the distribution of As and P, but has the advantage of being fixed. It becomes possible to be able to decide on etching time from the thickness of the n-InGaAsP layer 7 simply, and to control correctly the amount of over etching of the p-GaAs layer 8 by this like the n-InGaAsP layer 7 produced by the change of As and P, even when the distribution of As and P is not fixed in the film.

[0020] Although it is dependent also on the growth conditions of a thin film layer, since the thickness of the n-InGaAsP layer 7 is in the range of about 20-200Å, it should just perform

etching for 25 to 50 seconds. In order to investigate whether it \*\*\*\*\*ed to the p+GaAs layer 8 which is the base, it can judge by contacting the needle of platinum on 2 semiconductor front face, and investigating the volt ampere characteristic of two terminals. Therefore, once it investigates etching time required of the 2nd process, unless the growth conditions of a thin film will be changed, surface \*\*\*\* of the p+GaAs layer 8 can be performed easily.

[0021] In addition, although selection wet etching of InGaAsP/GaAs cannot be performed at the 2nd process, it is satisfactory practically. Since it is quite thin as compared with 800Å whose thickness of the n-InGaAsP layer 7 is the thickness of the p+GaAs layer 8, even if it \*\*\*\*\*s the place whose actual thickness of the n-InGaAsP layer 7 is 100Å with a 200Å intention, the amount of over etching is because it is small enough at most in 100Å as compared with the thickness of the p+GaAs layer 8.

[0022] Since such a manufacture method of a semiconductor device is a method of having the 2nd process which \*\*\*\*\*s by the 2nd etching reagent which can etch an InGaAsP layer, it can \*\*\*\*\* the n-InGaAsP layer 7 produced by the change of As and P in the case of thin film growth, and can make a p+GaAs layer express. Therefore, base resistance can be made low.

[0023] Moreover, it becomes possible by adjusting HCl of the 2nd etching reagent, and the mixing ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and making the etching rate to InGaAs and InGaP the same to obtain the etching rate independent of the distribution of As and P in the n-InGaAsP layer 7. by using such 2nd etching reagent, the distribution of As and P in the n-InGaAsP layer 7 is changed sharply locally, though there is a portion which an InGaAs component or an InGaP component concentrates, etching nonuniformity cannot arise, and it can be uniformly [ high ] alike, and the n-InGaAsP layer 7 can be \*\*\*\*\*ed

[0024] [Operation gestalt of \*\* 2nd] drawing 3 is the flow chart which showed the manufacture method of the semiconductor device of the 2nd operation gestalt of this invention. The place where the 2nd operation gestalt of this invention differs from the 1st operation gestalt is just going to use the 1st etching reagent which consists of HCl instead of the 1st etching reagent which consists of HCl and H<sub>2</sub>O in the 1st process 3.

[Operation gestalt of \*\* 3rd] drawing 4 is the flow chart which showed the manufacture method of the semiconductor device of the 3rd operation gestalt of this invention. The place where the 3rd operation gestalt of this invention differs from the 1st operation gestalt is just going to use the 1st etching reagent which consists of HCl and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> instead of the 1st etching reagent which consists of HCl and H<sub>2</sub>O in the 1st process 4.

[0025] [Operation gestalt of \*\* 4th] drawing 5 is the flow chart which showed the manufacture method of the semiconductor device of the 4th operation gestalt of this invention. The place where the 4th operation gestalt of this invention differs from the 1st operation gestalt is just going to use HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the 2nd etching reagent that consists of H<sub>2</sub>O instead of the 2nd etching reagent which consists of HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O in the 2nd process 11.

[0026] The place where the 5th operation gestalt of a [operation gestalt of \*\* 5th] this invention differs from the 2nd operation gestalt is just going to use HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the 2nd etching reagent that consists of H<sub>2</sub>O in the 2nd process.

The place where the 6th operation gestalt of a [operation gestalt of \*\* 6th] this invention differs from the 3rd operation gestalt is just going to use HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the 2nd etching reagent that consists of H<sub>2</sub>O in the 2nd process.

[0027] Next, an example is shown and this invention is explained in detail.

(Example 1) The n-InGaAs cap layer 5 was \*\*\*\*\*ed with the efficient consumer response equipment using chlorine gas, and the n-InGaP layer 6 was made to express in the diaphragm structure of HBT shown in drawing 11. Subsequently, it etched, using the solution

which mixed HCl and H<sub>2</sub>O by 3:2 as the 1st etching reagent (the 1st process). The etching rate to InGaP of this 1st etching reagent is 20Å/sec, and most GaAs(es) do not \*\*\*\*\*  
Then, it etched, using the solution which mixed HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O by 40:4:1:90 as the 2nd etching reagent (the 2nd process).

[0028] (Conventional example 1) After making the n-InGaP layer 6 express like an example 1, it etched, using the solution which mixed HCl and H<sub>2</sub>O by 3:2 as an etching reagent.

(Conventional example 2) After making the n-InGaP layer 6 express like an example 1, it etched, using the solution which mixed HCl and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by 1:15 as an etching reagent.

[0029] It evaluated by performing the following examinations about the manufacture method of the semiconductor device of an example 1, the conventional example 1, and the conventional example 2.

[0030] In the [state of front face of n-InGaAsP layer] example 1, the state of the front face of the n-InGaAsP layer 7 was investigated after the 1st process end using the atomic force microscope (AFM). Consequently, the RMS roughness value was 10Å, as compared with 12Å which is the value of the n-InGaP layer 6 before performing the 1st process, it was almost changeless, and the front face was flat.

[0031] In the [volt ampere characteristic] example 1, to the front face of the n-InGaP layer 6, two needles of platinum were contacted and 2 terminal property when applying voltage between two needles was evaluated after the 1st process end. Moreover, it evaluated similarly to each front face of the semiconductor device obtained by the example 1, the conventional example 1, and the conventional example 2. As a result of being the front face of the n-InGaP layer 6 at drawing 7, the result of the conventional example 1 is shown in drawing 9, and the result of the conventional example 2 is shown for the result of an example 1 in drawing 8 at drawing 10. Moreover, in drawing 7 - drawing 10, voltage (proof pressure) in case current 10microA Flows is shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

	エッチング液	耐圧(10 $\mu$ A)
n-InGaP層表面	——	7.6-8.0V
従来例1	HCl+H <sub>2</sub> O	3.0V
従来例2	HCl+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.4V
実施例1	HCl+H <sub>2</sub> O(第1工程)	0.1V
	HCl+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O(第2工程)	

[0033] In drawing 7 - drawing 10, the horizontal axis shows voltage and the vertical axis shows current. The standup of current is produced under the influence of the Schottky barrier produced by having contacted the semiconductor and the metal. Since the thickness of the Schottky barrier becomes thin and a tunnel current increases so that a semiconductor front face is high carrier concentration, current becomes easy to flow. And when the p-GaAs layer 8 has expressed on the front face, it starts, voltage is set to 0V, and the volt ampere characteristic becomes linear.

[0034] As for the influence of the Schottky barrier, carrier concentration seemed to be shown in drawing 7 in the low sake greatly, the current started, and the voltage of the n-InGaP layer 6 was quite as high as more than 6V.

[0035] It turns out that the current of an example 1 starts, voltage is 0V mostly, the current-potential property has become a straight line by drawing 8, and the p-GaAs layer 8 which is the base has expressed completely.

[0036] On the other hand, from drawing 9, in the conventional example 1, since etching has stopped on the front face of the n-InGaAsP layer 7, current started and voltage remains 2V grade. Moreover, in the conventional example 2, current starts and drawing 10 shows voltage having fallen to about 1V and \*\*\*\*\*ing in a part of n-InGaAsP layer 7 by adding H3PO4 to HCl. However, in the conventional example 2, since it starts even if it increases etching time, and voltage does not change, a part of front face of the n-InGaAsP layer 7 oxidizes lightly by the dissolved oxygen of the minute amount contained in the solution, and it is considered to have \*\*\*\*\*ed.

[0037] Moreover, by \*\*\*\*\*ing the n-InGaP layer 6 by HCl shows that current flows well from drawing 7 - drawing 10. Moreover, by processing by HCl+H3PO4 shows approaching the p+GaAs layer 8 in 2 terminal property whose processing front face it leaves, riser voltage is small and is a base layer more. This shows that only a few can etch the front face of the n-InGaAsP layer 7 by adding H3PO4 to HCl.

[0038] From Table 1, pressure-proofing of the front face of the n-InGaP layer 6 was 7.6-8.0V. Since the n-InGaP layer 6 \*\*\*\*\*s, although pressure-proofing decreases in the conventional example 1 and the conventional example 2, it turns out in the conventional example 1 that it is set to 3V, and it is set to 1.4V and does not \*\*\*\*\* in the conventional example 2 to the p+GaAs layer 8 which is the base. On the other hand, in the example 1, it turns out that it is small and the p+GaAs layer 8 is removed nearly completely with 0.1V.

[0039]

[Effect of the Invention] Since the manufacture method of the semiconductor device of this invention is a method of having the 2nd process which \*\*\*\*\*s by the 2nd etching reagent which can etch InGaAsP, it can \*\*\*\*\* the n-InGaAsP layer produced by the change of As and P in the case of thin film growth, and can make a p+GaAs layer express certainly, as explained above. Therefore, base resistance can be made low.

[0040] Moreover, it becomes possible by adjusting HCl of the 2nd etching reagent, and the mixing ratio of H2O2, and making the etching rate to InGaAs and InGaP the same to obtain the etching rate independent of the distribution of As and P in a n-InGaAsP layer. by using such 2nd etching reagent, the distribution of As and P in a n-InGaAsP layer is changed sharply locally, though there is a portion which an InGaAs component or an InGaP component concentrates, etching nonuniformity cannot arise, and it can be uniformly [ high ] alike, and a n-InGaAsP layer can be \*\*\*\*\*ed

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the semiconductor device characterized by having the 1st process which is the manufacture method of the semiconductor device containing a GaAs layer and the InGaP layer formed on the aforementioned GaAs layer, and \*\*\*\*\*s an InGaP layer by the 1st etching reagent, and the 2nd process which \*\*\*\*\*s by the 2nd etching reagent which can etch InGaAsP.

[Claim 2] The manufacture method of the semiconductor device according to claim 1 characterized by the 2nd etching reagent being HCl containing an oxidizer.

[Claim 3] The manufacture method of a semiconductor device according to claim 1 or 2 that the aforementioned oxidizer is characterized by being H2O2.

[Claim 4] The manufacture method of a semiconductor device according to claim 1 to 3 that the 2nd etching reagent is characterized by having the same etching rate to InGaAs and InGaAsP.

[Claim 5] The manufacture method of a semiconductor device according to claim 1 to 4 that

the 1st etching reagent is characterized by being a hydrochloric acid or hydrochloric-acid solution.

---

[Translation done.]